

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Patent Abstracts of Japan

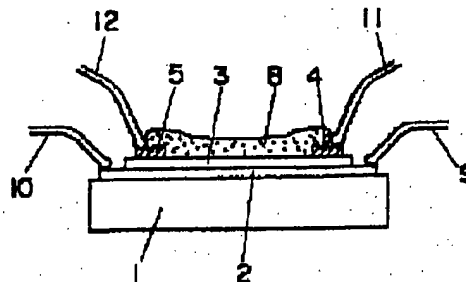
PUBLICATION NUMBER : 09033470
PUBLICATION DATE : 07-02-97

APPLICATION DATE : 14-07-95
APPLICATION NUMBER : 07201709

APPLICANT : RICOH CO LTD;
INVENTOR : ISHIDA TSUTOMU;

INT.CL. : G01N 27/12

TITLE : GAS SENSOR



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the deterioration of a gas sensitivity by providing projection/recesses on the surface of a metallic electrode layer and enhancing an adhesiveness between the metallic electrode layer and a gas-sensitive layer.

SOLUTION: A heater layer 2 is formed on a heat-proof insulating substrate 1, on which metallic electrode layers 4, 5 are formed via an insulating layer 3. Pt is used for electrodes. Projections and recesses are formed on surfaces of the electrode layers 4, 5 by, for example, dry etching. A metallic oxide semiconductor layer 8 of SnO_2 is vapor-deposited as a gas-sensitive layer on the electrode layers 4, 5. Power feed lines 9, 10 to the heater layer 2 and signal take-out lines 11, 12 to the semiconductor layer 8 are also provided. Because of the projections and recesses of the electrode layers 4, 5, a contact area to the semiconductor layer 8 is increased, so that an adhering strength of layers is enlarged. The sensor becomes stable for a long term.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-33470

(43) 公開日 平成9年(1997) 2月7日

(51) IntCl.⁸

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/12

G 0 1 N 27/12

B

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平7-201709

(71) 出願人

000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者

藤沢 悦子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者

佐藤 康弘

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者

石田 力

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人

弁理士 友松 英爾 (外1名)

(22) 出願日

平成7年(1995) 7月14日

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【目的】 金属電極層と感ガス層間の密着性を高めたガスセンサ、さらには前記密着性と共にガス感度低下の防止効果をも併せ持つガスセンサの提供。

【構成】 加熱ヒーター、金属電極層および金属酸化物半導体層(感ガス層)を少なくとも備えたガスセンサにおいて、金属電極層表面に凹凸を設けたことを特徴とするガスセンサ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 加熱ヒーター、金属電極層および金属酸化物半導体層（感ガス層）を少なくとも備えたガスセンサにおいて、金属電極層表面に凹凸を設けたことを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】 請求項1記載のガスセンサにおいて、金属電極層と金属酸化物半導体層（感ガス層）の間に、前記金属電極層と金属酸化物半導体層の線熱膨張係数を緩和する低抵抗化した層（以下、密着層という）を設けたことを特徴とするガスセンサ。

【請求項3】 請求項2記載のガスセンサにおいて、密着層膜厚が金属酸化物半導体層膜厚より薄いことを特徴とするガスセンサ。

【請求項4】 請求項2または3記載のガスセンサにおいて、密着層が表面に凹凸を設けたものであることを特徴とするガスセンサ。

【請求項5】 請求項2、3または4記載のガスセンサにおいて、密着層が層形成後高温アニールされたものであり、また感ガス層が前記高温アニール処理後に形成され、かつ低温アニール処理されたものであることを特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、加熱ヒーター、金属電極層および金属酸化物半導体層（感ガス層）を少なくとも備えたガスセンサに関する。

【0002】

【従来技術】ガス感応物質として金属酸化物半導体を用い、(i)その金属酸化物半導体表面に電極及び絶縁膜を介してヒーター膜を設け、あるいは(ii)その金属酸化物半導体内部に電極及び電極をかねたヒーターコイルを設け、それらヒーター膜及び又はヒーターコイルによって加熱された金属酸化物半導体の抵抗値が表面でのガス吸着によって変化することを利用したガスセンサは知られている。例えば、その断面概略は、図1に示したように、耐熱性基板1上にヒーター膜2が形成され、その上に絶縁膜3を介して電極4、5及びガス感応膜が形成された構造を呈したものである。耐熱性基板1が導電性の場合にはヒーター膜2との間に絶縁膜を形成する必要がある。また、9及び10はヒーター膜2への電力供給線、11及び12はガス感応膜の信号取り出し線を表わしている。また、特開平2-161344では金属電極層と感ガス層との間にオーミック接触を得るためにn型酸化物半導体を低抵抗化した接触層を備えていることを特徴とする酸化物半導体ガスセンサを開示している。該ガスセンサにおいては、金属電極層と感ガス層をオーミック接触させ接触抵抗を小さくし、センサ素子の示す抵抗が感ガス層の示す抵抗によって主として支配される結果、再現性、安定性、感度、選択性等に優れる。しかし、ガス検知において400～500℃までの高温で加

熱したときの金属酸化物半導体の電気抵抗値変化からガス検知を行っているため、高温で駆動する際、金属電極層と接触する層間の線熱膨張係数の差による界面での剥離が生じ、接触不良の原因となる。

【0003】

【目的】本発明は、金属電極層と感ガス層間の密着性を高めたガスセンサ、さらには前記密着性と共にガス感度低下の防止効果をも併せ持つガスセンサの提供を目的とする。

【0004】

【構成】本発明の第1は、加熱ヒーター、金属電極層および金属酸化物半導体（感ガス層）を少なくとも備えたガスセンサにおいて、金属電極層表面に凹凸を設けたことを特徴とするガスセンサに関する。本発明の第2は、加熱ヒーター、金属電極層および金属酸化物半導体層（感ガス層）を少なくとも備えたガスセンサにおいて、金属電極層と金属酸化物半導体層（感ガス層）の間に、密着層を設けたことを特徴とするガスセンサに関する。本発明の第3は、前記第2のガスセンサにおいて、密着層膜厚が金属酸化物半導体層膜厚より薄いことを特徴とするガスセンサに関する。本発明の第4は、前記第2または3のガスセンサにおいて、密着層が表面に凹凸を設けたものであることを特徴とするガスセンサに関する。本発明の第5は、前記第2、3または4記載のガスセンサにおいて、密着層が層形成後高温アニールをしたものであり、また感ガス層が前記高温アニール処理後に形成され、かつ低温アニール処理されたものであることを特徴とするガスセンサに関する。

【0005】前記第1の発明においては、金属電極層表面に凹凸を形成し接触面積を大きくすることにより、金属電極層と金属酸化物半導体層の密着強度を高めセンサの長期安定性を実現することができる。また、前記金属電極層の数は1対が好ましいが、ガス種の選択性等を目的とする場合には、それ以上の複数の電極を設置してもよい。金属電極層は、慣用の方法で通常5000～8000Åの厚さでPt、PdあるいはAu等により形成される。また、該金属電極層表面の凹凸は、プラズマやスパッタエッチング等のドライエッチングや、王水等のウェットエッチング手段によって形成することができる。前記のようにして形成された凹凸層の割合は、全金属電極層の厚さの3/5以下である。次にこの凹凸構造を有する金属電極層の上に金属酸化物半導体薄膜を形成方法について述べる。金属酸化物半導体薄膜としては、とくに制限はないが例えば、スズ、チタン、インジウム、ニッケル、タングステン、カドミウム、鉄、亜鉛等の酸化物が良い。金属酸化物半導体薄膜全体の膜厚は1000～20000Å、好ましくは3000～8000Åであり、その上層の厚みは200～5000Å、好ましくは1000～2000Å、中層の厚みは500～1000Å、好ましくは1000～3000Å、下層の厚みは

【0009】実施例3（請求項4に対応するガスセンサ）

図5に本実施例の薄膜型ガスセンサの断面構成図を示す。耐熱性絶縁基板1、その上にヒーター層2を形成し、その上に絶縁層3を介して金属電極層4、5が積層されている。電極材料にはPtを用いる。金属電極層4、5には、プラズマやスパッタエッチングなどのドライエッチングで凹凸を形成する。実施例2と同様にして形成したPtと SnO_2 からなる密着層6、7は金属電極層と同様にプラズマやスパッタエッチングで凹凸を形成する。最上層には金属酸化物半導体層8の SnO_2 を蒸着する。9および10はヒーター層2への電力供給線、11及び12は感ガス層への信号取り出し線である。以上、金属電極層及び密着層の両者に凹凸を形成することにより、金属電極層と密着層、及び密着層と金属酸化物半導体層との接着面積を大きくすることができ、層間の密着強度が高まる。

【0010】実施例4

図6は密着層の膜厚dをかえたときのガス検知膜のガス濃度に対するガス感度を示す。この時のガス検知膜には SnO_2 を5000Å、電極はAuである。ガスはイソブタンガスである。ヒーターを400～500℃に加熱した時、乾燥空気中の SnO_2 の抵抗値 R_a とある濃度のガス雰囲気中の抵抗値 R_g の比 R_a/R_g をガス感度Sと定義した。密着層の膜厚が小さい程低濃度に対して高感度を示し、膜厚が大きくなるにつれ、ガス感度の示し始める濃度が高くなってくる。

【0011】実施例5（請求項5に対応するガスセンサ）

実施例2あるいは3と同様にしてガスセンサを作成した。但し、Pt電極上にPtと SnO_2 からなる密着層を形成後、酸素雰囲気中で500℃以上、好ましくは、800℃の高温で2時間アニールする。次に感ガス層に SnO_2 を成膜後、再び酸素雰囲気下でセンサ駆動温度以上で、なおかつ下地の拡散が起こらない温度である600℃で1時間アニールした。

【0012】

【効果】

1. 請求項1

金属電極と金属酸化物半導体層の密着強度を高め、セン

サの長期安定性を実現することができる。

2. 請求項2

オーミック接触で、高温駆動時の電極層と金属酸化物半導体層の線熱膨張差による電極層の剥離を防ぎ、センサの長期安定性を実現する。

3. 請求項3

低濃度までガス感度を有し、オーミック接触で各層間の密着性を高め、センサの長期安定性を実現する。

4. 請求項4

オーミック接触で、高温駆動時の各層間の線熱膨張差による剥離を防ぎ、センサの長期安定性を実現する。

5. 請求項5

金属電極層と密着層の接触をオーミックにし、密着性を高め、金属酸化物半導体層への拡散を防ぎ、ガス感度の低下を防ぐ。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の薄膜型ガスセンサの断面構成図である。

【図2】実施例1の薄膜型ガスセンサの断面構成図である。

【図3】実施例1の薄膜型ガスセンサの斜視図である。

【図4】実施例2の薄膜型ガスセンサの断面構成図である。

【図5】実施例3の薄膜型ガスセンサの断面構成図である。

【図6】密着層の膜厚を変えた場合のガス検知膜のガス濃度に対するガス感度を示す図である。

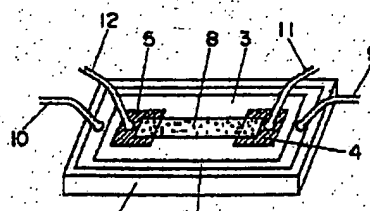
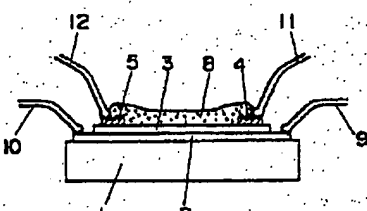
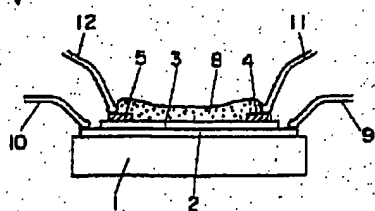
【符号の説明】

- 1 耐熱性絶縁基板
- 2 ヒーター層
- 3 絶縁層
- 4 金属電極層
- 5 金属電極層
- 6 密着層
- 7 密着層
- 8 金属酸化物半導体層
- 9 ヒーター層2への電力供給線
- 10 ヒーター層2への電力供給線
- 11 感ガス層への信号取り出し線
- 12 感ガス層への信号取り出し線

【図1】

【図2】

【図3】



300～5000Å、好ましくは1000～3000Åである。前記のように金属電極材料としてはPt、PdあるいはAu等、また感ガス材料としては金属酸化物半導体である SnO_2 等が代表的な材料として挙げられるが、これら電極材料と感ガス材料は、下表1に示すように線熱膨張係数に差があるために、加熱例えば500℃での使用時に金属電極層と金属酸化物半導体層の界面でのストレスがかかり、膜剥がれが発生する。特にセンサを薄膜でマイクロ状に加工するとこの現象が顕著に現われる傾向があるが、前記第2の発明においては、凹凸の付いた金属電極層上に、金属電極層と金属酸化物半導体層の線熱膨張係数を緩和する低抵抗化した層（密着層）を形成することにより、オーミック接触で、高温駆動時の電極層と金属酸化物半導体層の線熱膨張差による金属電極層の剥離を防ぎ、センサの長期安定性を実現することができる。

【表1】

材 料	熱 膨 張 係 数 ($\times 10^{-6}/\text{deg}$)
Pt	10.2
Pd	14.0
Au	15.0
SnO_2	3.8

前記密着層としては、特に金属電極層側と金属酸化物半導体層側の組成を少しずつ変化させた傾斜機能材料としたものが好ましい。すなわち金属電極層側では金属電極層構成材料の組成を大きくし、また金属酸化物半導体側では金属酸化物半導体材料の組成を大きくする。密着層を前記のような傾斜機能材料とすることにより熱膨張係数差による膜剥がれを抑止するという利点が生じる。

【0006】前記第3の発明においては、密着層の膜厚を金属酸化物半導体層よりも薄くすることにより、より低濃度までガス感度を有し、オーミック接触で各層間の密着性を高め、センサの長期安定性を実現することができる。該、密着層の膜厚は金属酸化物半導体の膜厚の3/5以下、好ましくは1/20～1/10程度の範囲のものが好ましい。前記第4の発明においては、金属電極層と密着層表面に凹凸を形成することにより、オーミック接触で高温駆動時の各層間の線熱膨張差による剥離を防ぎ、センサの長期安定性を実現することができる。前記密着層表面の凹凸は、前記電極層の凹凸形成手段と同様の手段を採用することができる。ガスセンサを400～500℃で駆動させるため、駆動温度以上の温度、例えば600℃程度でのアニールを施すことにより、セン

サの安定性を高める一方、金属電極層と密着層を高温で例えば800℃程度でアニールすると密着性が高まり、また2層間の接触抵抗が小さくなる傾向がある。しかし、感ガス層の金属酸化物半導体層も含めて同時に1000℃のような高温でアニールすると金属酸化物半導体層に密着層内の金属元素が拡散を起こし、ガス感度を低下させる。従って、前記第5の発明においては、センサ製造時にアニール工程を2回に分け、金属電極層、密着層を高温、金属酸化物半導体層を低温でアニールすることにより、金属電極層と密着層の接触をオーミックにし、密着性を高め、金属酸化物半導体層への拡散を防ぎ、ガス感度の低下を防ぐ。

【0007】

【実施例】

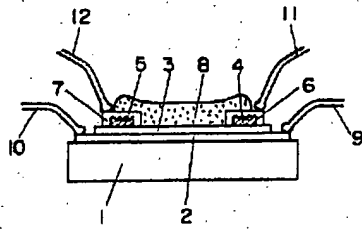
実施例1（請求項1に対応するガスセンサ）

図2に本実施例の薄膜型ガスセンサの断面構成図を示す。図3は図2の薄膜型ガスセンサの斜視図である。耐熱性絶縁基板1、その上にヒーター層2を形成し、その上に絶縁層3を介して金属電極層4、5が積層されている。電極材料にはPtを用いる。金属電極層4、5の表面凹凸の形成方法としてドライエッチングが好適に用いられる。その例としてはプラズマやスパッタエッチングが挙げられる。金属電極層4、5の上には感ガス層である SnO_2 の金属酸化物半導体層8を蒸着する。また、9及び10はヒーター層2への電力供給線、11及び12は感ガス層への信号取り出し線である。前記のように金属電極層に凹凸を付けることで上層の感ガス膜との接着面積を大きくすることができ、かつ、層間の密着強度を高くすることができた。なお、本実施例は金属酸化物半導体として SnO_2 、金属電極層としてPtを使用したものであるが、線熱膨張係数が大きく異なる金属電極層材料と感ガス膜材料の組合わせにも、本実施例のガスセンサの構成は適用することができる。

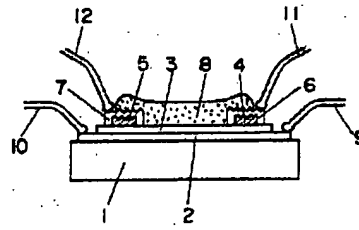
【0008】実施例2（請求項2に対応するガスセンサ）

図4に本実施例の薄膜型ガスセンサの断面構成図を示す。耐熱性絶縁基板1、その上にヒーター層2、その上に絶縁層3を介して金属電極層4、5が積層されている。電極材料にはPtが用いられ、該金属電極層4、5は、プラズマやスパッタエッチングで凹凸が形成されている。次に、PtおよびSnの入った蒸着源を2つ用意し、酸素分圧を 10^{-3} ～ 10^{-1} Paの範囲で、好ましくは 10^{-1} Pa下で真空加熱して、蒸着により前記凹凸を有する金属電極層4、5の上に密着層6、7を形成する。ただし、該密着層6、7は、初めはPtを多く蒸着し、徐々にSnの割合を増加させて、膜厚方向にPtとSnの組成比を変えて形成されたものである。最上層には金属酸化物半導体層8の SnO_2 を蒸着する。また、9および10はヒーター層2への電力供給線、11および12は感ガス層への信号取り出し線である。

【図4】



【図5】



【図6】

